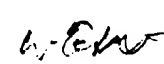


<p>89-197061/27 E36 H06 J04 L02 TOYT 19.11.87 TOYOTA JIDOSHA KK (TOYW) *JO 1135-540-A 19.11.87-JP-292914 (29.05.89) B01d-53/36 B01j-29/08 Producing car exhaust purificn. catalyst - by mixing zeolite, silica sol, alumina sol and water, loading obtd. slurry on monolithic support and firing etc. C89-087331</p>	<p>E(11-Q2, 31-H1) H(6-C3B) J(1-E2D, 4-E4A) L(2-G) N(2, 3-A, 3-D, 3-E)</p>
<p>Full Patentees: Toyota Jidosha KK; Toyota Cent Res and Dev. Prodn. of a waste gas purificn. catalyst comprises (a) mixing zeolite, silica sol, alumina sol and water to prepare a slurry; (b) loading the slurry on a monolithic support and firing; (c) immersing the support in a water soln. of catalyst metal salts, so that the original ions of zeolite are exchanged with the catalyst metal ions (e.g., Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, Pt, Pd, Rh, Ce, Ir or Ru). ADVANTAGE - A catalyst, which can remove NOx with a higher efficiency from car exhaust under an oxygen-rich or fuel-lean driving condition, can be provided. Zeolite which has micropores having a dia. of several Angstroms comparable to the size of NOx molecule selectively adsorb NOx and reduce it by the action of the catalyst metals ion-exchanged. (5pp Dwg.No.0/0)</p>	

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

Applicants: Toyota Jidosha KK
Toyota Central Research and Development

Specification

1. Title of the Invention

Process for Producing Catalyst for Purifying Exhaust Gas

2. Scope of the Claim for Patent

- 1) A process for producing a catalyst for purifying an exhaust gas, the process comprising:
 - (a) a step of preparing a slurry by mixing zeolite, silica sol, alumina sol, and water;
 - (b) a step of firing a one-piece carrier having said slurry which adheres thereto; and
 - (c) a step of subjecting zeolite to ion exchange with a metal for a catalyst by immersing zeolite in a salt aqueous solution of the metal.
- 2) A process for producing a catalyst for purifying an exhaust gas according to claim 1, wherein a mixing ratio of the silica sol to the alumina sol is determined so that a Si/Al ratio obtained from the silica sol and the alumina sol does not have much difference from a Si/Al ratio of zeolite.
- 3) A process for producing a catalyst for purifying an exhaust gas according to claim 1, wherein the step (c) is performed after the steps (a) and (b).

3. Detailed Description of the Invention

< Means to Solve the Problems >

According to the present invention there is provided a process for producing a catalyst for purifying an exhaust gas, the process comprising: (a) a step of preparing a slurry by mixing zeolite, silica sol, alumina sol, and water; (b) a step of firing a one-piece carrier

having said slurry which adheres thereto; and (c) a step of subjecting zeolite to ion exchange with a metal for a catalyst by immersing zeolite in a salt aqueous solution of the metal. In the step (a) in which a slurry is prepared, 30 to 100 parts of a mixture of silica sol and alumina sol and 30 to 100 parts of water are preferably mixed with 100 parts of zeolite. Further, pH regulator is preferably added to the mixture so as to have a slurry of pH 3 - 6.

A mixing ratio of silica sol to alumina sol is determined so that a Si/Al ratio obtained from the silica sol and the alumina sol does not have much difference from a Si/Al ratio of zeolite. Preferably, silica sol is mixed with alumina sol so that the Si/Al ratio of a mixture of silica sol and alumina sol is ranging from 1/3 to 3 times of the Si/Al ratio of zeolite.

An adequate zeolite has a fine pore having a diameter ranging from 5 to 10 angstrom, which is slightly larger than a diameter of NO_x molecule.

As the aforementioned one-piece carrier in the step (b), there may be satisfactorily used a ceramic monolithic carrier having a honeycomb structure. The aforementioned slurry can adhere to the carrier by spraying the slurry on the carrier or by immersing the carrier in the slurry. Surplus slurry on the carrier is removed by a compressed air or a vacuum suction before the carrier having the slurry is subjected to firing at a temperature of 800°C or lower.

A metal to be used as a catalyst, which is subjected to ion exchange in the step (c), may be a transition metal such as Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, or the like, or a noble metal such as Pt, Pd, Rh, Ce, Ir, Ru, or the like. Ion exchange is performed by immersing zeolite in a water-soluble salt aqueous solution of an aforementioned metal. Such an aqueous solution suitably has a concentration of 0.001 - 0.1 mol/l. For example, an aqueous solution of copper acetate preferably has a concentration of particularly 0.02 - 0.06 mol/l (ref. Fig. 2). A sufficient temperature of the aqueous solution is $30 \pm 10^\circ\text{C}$. A period of time for the ion exchange ranges from 5 to 140 hours, desirably from 40 to 100 hours (ref. Fig. 1).

According to the process of the present invention, an objective catalyst can be obtained in either of two orders of the steps, i.e., an order of steps (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) and the other order of steps (c) \rightarrow (a) \rightarrow (b). However, the former is preferable because in view of an effect of the ion exchange. The reason is that a metal subjected to ion exchange enters by stages from an easily exchangeable site to a hardly exchangeable site. For example, as shown in an imitated structural figure of Fig. 3, a metal enters in the order of $A \rightarrow B \rightarrow C$, and the sites are effective in purifying NO_x in the order of $C \rightarrow B \rightarrow A$. Therefore, as shown in Fig. 4, a

probability that a metal 5 for the ion exchange enters into a highly activated site against NO_x is higher when only zeolite particles 1 which are present on the surface of a binder 3 on a carrier 4 are subjected to ion exchange than when all zeolite particles including particles 2 embedded in the binder 3 on the carrier 4 are subjected to ion exchange. Thus, activation is improved by the catalyst.

< Function >

The surface of a catalyst to be obtained by a process of the present invention is covered with zeolite which is subjected to ion exchange with a metal for a catalyst. Zeolite has a fine pore having a diameter of several angstrom which equals the size of NO_x molecule. Therefore, NO_x is selectively taken in the fine pore. Since an activated site is present in the pore because the aforementioned metal is subjected to ion exchange, NO_x which adheres to the site is reduced by the metal for a catalyst.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-135540

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月29日

B 01 J 29/08
B 01 D 53/36
B 01 J 29/18

104

A-6750-4G
A-8516-4D
A-6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒の製造方法

⑯ 特 願 昭62-292914

⑰ 出 願 昭62(1987)11月19日

⑱ 発 明 者 川 端 昌 隆 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 松 本 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 田 中 徹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長沢字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑱ 発 明 者 近 藤 四 郎 愛知県愛知郡長久手町大字長沢字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長沢字横道41番地の1
所
⑲ 代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

明 細 書

範囲第1項記載の方法。

1 発明の名称

排気ガス浄化用触媒の製造方法

2 特許請求の範囲

1) 以下の工程:

- (a) ゼオライト、シリカゾル、アルミナゾル
及び水を混合してスラリーを調製する工程、
(b) 上記スラリーを一体型担体に付着させ、
焼成する工程、
(c) 触媒用金属の金属塩水溶液に浸漬してゼ
オライトに触媒用金属をイオン交換する工
程

からなることを特徴とする排気ガス浄化用触
媒の製造方法。

- 2) シリカゾルとアルミナゾルの混合比は、そ
れらのSi/Al比がゼオライトのSi/Al比
にほど近くはならない混合比であることを特
徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

- 3) 工程(c)は、工程(a)及び(b)よりも後で行なわ
れる工程であることを特徴とする特許請求の

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は自動車の排気ガス浄化用触媒、特に
は空燃比が、リーン側となる燃費過剰燃費気
においてもNO_xを高率に浄化できる触媒の製造方
法に関するものである。

<従来の技術>

自動車の排気ガス浄化用触媒として、一酸化
炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素
酸化物(NO_x)の還元を同時に行う触媒が汎用
されている。このような触媒は、例えば特公昭
58-20307号公報にもみられるように、耐火
性担体上のアルミナコート層に、Pd、Pt、Rh
等の貴金属、及び場合により助触媒成分として
Ce、La等の希土類金属又はNi等のベースメタ
ル酸化物を添加したものが殆んどである。

かかる触媒は、エンジンの設定空燃比によっ
て浄化特性が大きく左右され、希薄混合気つま
り空燃比が大きいリーン側では燃焼後酸素(O₂)

の量が多くなり、酸化作用が活発に、還元作用が不活発になる。この逆に、空燃比の小さいリーン側では酸化作用が不活発に、還元作用が活発になる。この酸化と還元のバランスがとれる理論空燃比 ($A/F=14.6$) 付近で触媒は最も有効に働く。

従って、触媒を用いる排気ガス浄化装置を取付けた自動車では、排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

<発明が解決しようとする問題点>

一方、自動車においては低燃費化も要求されており、そのためには通常走行時なるべく酸素過剰の混合気を燃焼させればよいことが知られている。しかしそうすると空燃比がリーン側の酸素過剰雰囲気となって、排気ガス中の有害成分のうちHC、COは酸化除去できても、NO_xは触媒床に吸着したO₂によって活性金属との接触が妨げられるために、還元除去できないという問題があった。そのため従来、触媒によって高

ナゾルの混合物30~100部、水30~100部の割合で混合するのが好ましく、更にはpH調整剤を添加してpH3~6のスラリーとするのが良い。

シリカゾルとアルミナゾルの混合比は、それらのSi/A₂O₃比がゼオライトのSi/A₂O₃比にほど遠くはならない混合比であることが肝要であり、好ましくは両ゾル混合物のSi/A₂O₃比がゼオライトのSi/A₂O₃比の1/3~3倍となるように、シリカゾルとアルミナゾルを混合するのがよい。

ゼオライトとしては、NO_x分子径よりも僅かに大きい5~10Å径の細孔を有するゼオライトが適当である。

工程(b)において、上記の一体型担体としては汎用されているセラミック製モノリス、ハニカム型担体で十分であり、該担体に上記スラリーを付着させるには、担体にスラリーを噴射塗布するか或はスラリー中に担体を浸漬すればよい。焼成は、余分な付着スラリーを圧縮空気又は真空引きにより吹き払ってから、800℃以下の温

度の排気ガス浄化を図る自動車にあっては混合気を希薄にすることができなかった。

本発明は上記問題点を解決するために行なわれたものであり、その目的とするところは、リーン側でもNO_xを還元除去でき理論空燃比からリーン側の広い領域にわたって全ての有害成分を十分に除去し得る排気ガス浄化用触媒の製造方法を提供することである。

<問題点を解決するための手段>

本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、以下の工程：

- (a) ゼオライト、シリカゾル、アルミナゾル及び水を混合してスラリーを調製する工程、
- (b) 上記スラリーを一体型担体に付着させ、焼成する工程、
- (c) 触媒用金属の金属塩水溶液に浸漬してゼオライトに触媒用金属をイオン交換する工程からなることを特徴とする。

工程(a)のスラリーを調製する工程においては、ゼオライト100部に対し、シリカゾルとアルミ

度で行なうのがよい。

工程(c)でイオン交換させる触媒用金属としては、Cu、Cr、Co、Ni、Fe、Mn等の遷移金属やPt、Pd、Rh、Ce、Ir、Ru等の貴金属が挙げられる。イオン交換は上記金属の水溶性塩の水溶液中にゼオライトを浸漬することにより行なうことができる。溶液濃度としては0.001~0.1mol/lが適当であり、例えば酢酸銅水溶液の場合、特に0.02~0.04mol/lが好ましい(第2図参照)。溶液温度は30±10℃で充分であり、イオン交換時間は5~140時間、望ましくは40~100時間である(第1図参照)。

本発明の製造方法によれば、工程(a)→(b)→(c)の順でも、また工程(c)→(a)→(b)の順でも目的とする触媒を得ることができるが、前者の順によるのがイオン交換効果上好ましい。その理由は、イオン交換される金属は交換容易なサイトからより困難なサイトへと段階的に、例えば第3図の構造模式図で示すようにA→B→Cの順に入り、またサイトはC→B→Aと逆順でNO_x浄化

に有効→無効となる場合を考えれば、最初に全

部のゼオライトをイオン交換するよりも第4図に示すように、担体4上のバインダー5間に埋められたゼオライト粒子2、2—を除いた表面に現われているゼオライト粒子1、1—のみをイオン交換したほうが、イオン交換金属5、5—はNO_xに対しより高活性なサイトまで入る確率が高くなって触媒活性が向上することになるからである。

<作用>

本発明の製造方法によって得られる触媒は、その表面が、触媒用金属でイオン交換されたゼオライトで覆われることとなる。ゼオライトはNO_x分子の大きさと並ぶ数Å単位の細孔を有しており、そのため該細孔にNO_xが選択的に取り込まれる。細孔中には上記金属がイオン交換されて活性となったサイトが存在するため、そこに吸着したNO_xは触媒用金属により還元される。

<実施例>

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明

浸透培養液中、70時間室温でイオン交換を行った。余分な水分を吹き払った後80℃で20分間乾燥して排気ガス浄化用触媒Aを製造した。

実施例2、3

実施例1で用いたゼオライトの代わりに、モルデナイト(Si/Al比120)ならびにフェージャサイト(ゼオライトY; Si/Al比26)を用い、それぞれのSi/Al比に合わせたバインダーで調製したスラリーを担体にウォッシュコートする以外は実施例1と同様にして、触媒B及びCを製造した。

実施例4～8

実施例1で用いた酢酸銅水溶液の代わりに、種々の金属塩水溶液を用いる外は、実施例1と同様にして、それぞれCo, Ni, Fe, Cr, Mnでイオン交換された触媒D, E, F, G, Hを製造した。各触媒の製造に用いた金属塩は以下の通りである。

実施例1

a) スラリー調製

バインダーとして、Si/Al比が40となるように混合されたシリカゾルとアルミナゾルの混合物60部に、ゼオライト(Si/Al比40; 最大細孔径5.9Å)粉末100部及び水60部を加えて充分攪拌し、硝酸アルミニウム溶液でpHを3～6とし、ウォッシュコート用スラリーを調製した。

b) コーティング及び焼成

コーゼライト製モノリス状ニハカム担体を水に浸漬し、余分な水を吹き払った後、上記a)で得られたスラリーに浸漬し、取出した後余分なスラリーを圧縮空気で吹き払い、80℃で20分乾燥し、更にこれを600℃で1時間電気炉中で焼成した。

c) イオン交換

得られた焼成体を酢酸銅[Cu(CH₃COO)₂・H₂O]水溶液(濃度0.04mol/l)を用い、

実施例	触媒	金 属 塩
4	D	酢酸コバルト Co(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O
5	E	酢酸ニッケル Ni(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O
6	F	塩化第二鉄 FeCl ₂ ・6H ₂ O
7	G	硝酸クロム Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O
8	H	酢酸マンガン Mn(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O

比較例

常法に従い、γ-アルミナを担体にウォッシュコートし、焼成後Pt/Rhを担体1g当たり15μ/0.3μ担持した触媒Iを製造した。

試験例1

上記各実施例及び比較例で得られた触媒A～Iを3.0Lエンジンの排気系に取り付け、空燃比(A/F)20、入ガス温度600℃の条件下でのNO_xの浄化率を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例/比較例	担体	基材 (Si/Al比)	触媒金属	NO _x 浄化率
実施例 1	A	ゼオライト (40)	Cu	45%
実施例 2	B	モルデナイト (19)	"	35
実施例 3	C	フォージャナイト (26)	"	20
実施例 4	D	ゼオライト (40)	Co	30
実施例 5	E	" (")	Ni	35
実施例 6	F	" (")	Fe	25
実施例 7	G	" (")	Cr	25
実施例 8	H	" (")	Mn	20
比較例	I	γ-アルミナ	Pt/Rh	2

実施例 9 及び試験例 2

バインダーのアルミナゾルとシリカゾルの混合比が触媒活性にどのような影響を及ぼすかをみるために、Si/Al 比が 0, 50, 100, 200, 400, 1000 の 6 種類のバインダーを用意し、実施例 1 で使用されたバインダーの代わりに上記 6 種類のバインダーを用い、また Cu 塩の代

イトを担体上に付着させたものであるため、リーン雰囲気においても NO_x が選択的に細孔中の活性サイトに吸着・反応し、浄化される触媒となる。

従って本発明の排気ガス浄化触媒を用いれば、リーン雰囲気走行でも大気中に NO_x を排出する恐れがなくなることから、エンジンの設定空燃比を大きくして、自動車の低燃費化を図ることができる。また混合気を希薄にすることで HC, CO の発生自体も低くなる。

またバインダーの Si/Al 比をゼオライトのそれに近くなるようにすると触媒性能が向上するとともに、バインダーとゼオライトとの体積膨張率の差を緩和し耐剥離性に富む触媒となる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、ゼオライト (モルデナイト) の Si/Al 比ごとのイオン交換時間とイオン交換率の関係を示す図、

第 2 図は酢酸銅水溶液濃度、pH とイオン交換率の関係を示す図、

わりに貴金属塩を用いる以外は実施例 1 と同様にして各種の触媒を製造した。それらの A/F = 18.0 における HC, CO, NO_x 浄化率を調べた。その結果を第 2 表に示す。バインダーの Si/Al 比がゼオライトの Si/Al 比 40 に近い触媒は浄化性能に優れていることが判る。

第 2 表: 浄化率 (%)

Si/Al 比	HC	CO	NO _x
0	80	82	30
50	81	85	60
100	82	85	71
200	76	81	33
400	70	73	15
1000	57	68	1

< 発明の効果 >

本発明方法により得られる排気ガス浄化用触媒は、触媒能を有する金属でイオン交換されかつ NO_x 分子の取込みに適する細孔を持つゼオラ

第 3 図はゼオライトの一例の部分構造を示す模式図、

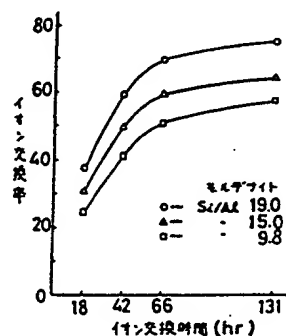
第 4 図はゼオライトのイオン交換状態の説明図である。

特許出願人 トヨタ自動車株式会社
同 株式会社 豊田中央研究所

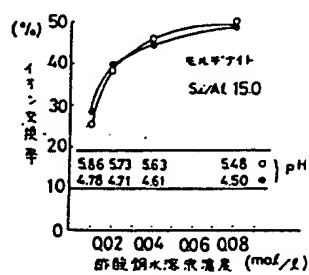
代理人 弁理士 毎 優 美 ほか 2 名



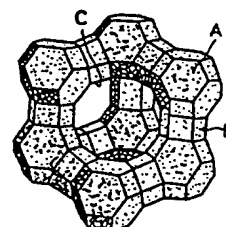
才 1 図



才 2 図



才 3 図



才 4 図

